



Original Article

# Experimental Study of the Effect of GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-SDS Pickering Emulsion on Interfacial Tension

A. Pourabdol Shahrekordi<sup>1</sup>, G. Zargar<sup>2,\*</sup>, S. J. Sheikh Zakariaei<sup>3</sup>, A. K. Manshad<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Department of Petroleum Engineering, Faculty of Petroleum and Chemical Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

<sup>2</sup>Department of Petroleum Engineering, Ahvaz Faculty of Petroleum Engineering, Petroleum University of Technology, Ahvaz, Iran

<sup>3</sup>Department of Earth Sciences, Faculty of Converging Sciences and Technologies, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

<sup>4</sup>Department of Petroleum Engineering, Abadan Faculty of Petroleum Engineering, Petroleum University of Technology, Abadan, Iran

Received: 2025-08-21

Revised: 2025-10-05

Accepted: 2025-11-06

**Abstract:** Interfacial tension (IFT) is one of the most serious obstacles on the way to the exit and production of oil from the reservoir pores, causing a large amount of oil to be kept as residual (trapped) in these pores. It also leads to a significant reduction in the microscopic displacement efficiency and, subsequently, a considerable decline in the oil recovery factor from the reservoir. One of the most recent methods is to use Pickering emulsions to reduce the IFT and produce residual oil from the reservoir pores. Accordingly, this research aimed to prepare a Pickering emulsion by combining the novel GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposite at its most effective concentration with the SDS surfactant at a critical micelle concentration (CMC) for the first time, which can significantly increase the oil recovery factor from the reservoir through a significant decrease in IFT. The GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposite was synthesized for this purpose. In addition, the synthesis of the mentioned nanocomposite was confirmed using FESEM, EDXS, Map, FTIR, XRD, and TGA analyses, and its properties underwent investigation. The 500-ppm concentration of the SDS surfactant and the 2500-ppm concentration of the GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposite (with IFT values of 2.48 mN/m and 1.11 mN/m, respectively) were then selected as the CMC of the surfactant and the most effective concentration of the nanocomposite, respectively. Next, the GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-SDS Pickering emulsion was prepared based on the mentioned concentrations, and the IFT value between this emulsion and kerosene was measured at 0.21 mN/m. This finding indicated a significant reduction in the IFT due to using the GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-SDS Pickering emulsion. Therefore, using the mentioned Pickering emulsion can significantly increase the production of residual oil from the reservoir pores and enhance the oil recovery factor from the reservoir by reducing the IFT substantially.

**Keywords:** SDS surfactant solutions, GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanofluids, Pickering emulsions, Du Noüy ring, IFT

\*Corresponding Author. Email: [zargar@put.ac.ir](mailto:zargar@put.ac.ir)

## How to Cite This Article:

Pourabdol Shahrekordi A, Zargar G, Sheikh Zakariaei S J, Manshad A K. Experimental Study of the Effect of GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-SDS Pickering Emulsion on Interfacial Tension. Nanomeghyas. 2025; 12(2): 168-187. DOI: [10.22034/ns.2025.722232](https://doi.org/10.22034/ns.2025.722232)





## مطالعه‌ی آزمایشگاهی تاثیر امولسیون پیکرینگ SDS-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-GO بر روی کشش بین سطحی

آرش پورعبدل شهرکردی<sup>۱</sup>، قاسم زرگر<sup>۲\*</sup>، سید جمال ذکریائی<sup>۳</sup> و عباس خاکسار منشاد<sup>۴</sup>

۱- گروه مهندسی نفت، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- گروه مهندسی نفت، دانشکده نفت اهواز، دانشگاه صنعت نفت، اهواز، ایران

۳- گروه زمین شناسی، دانشکده علوم و فناوری های همگرا، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۴- گروه مهندسی نفت، دانشکده نفت آبادان، دانشگاه صنعت نفت، آبادان، ایران

**چکیده:** کشش بین سطحی (IFT)، یکی از جدی ترین موانع، بر سر راه خروج و تولید نفت، از حفرات مخزن می باشد که سبب نکه داشت مقادیر بسیار زیاد نفت، به صورت باقیمانده (به دام افتاده)، در حفرات مخزن و در نتیجه، کاهش چشمگیر راندمان جابه جایی میکروسکوپی و در پی آن، کاهش چشمگیر ضریب بازیافت نفت، از مخزن می شود. یکی از جدیدترین روش ها، به منظور کاهش کشش بین سطحی و تولید نفت باقیمانده از حفرات مخزن، استفاده از امولسیون های پیکرینگ می باشد. بر همین اساس، این تحقیق قصد دارد که برای اولین بار، امولسیون پیکرینگ، از ترکیب نانوکامپوزیت نوین GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>، در موثرترین غلظت نانوکامپوزیت و سورفکتانت SDS، در غلظت بحرانی میسل (CMC)، ساخته شود که از طریق کاهش قابل ملاحظه ی کشش بین سطحی، بتواند سبب افزایش چشمگیر ضریب بازیافت نفت از مخزن، گردد. برای این منظور، نانوکامپوزیت GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> سنتز شد. علاوه بر این، با استفاده از آنالیزهای: TGA، XRD، FTIR، Map، EDXS، FESEM، سنتز نانوکامپوزیت مذکور تایید شد و خصوصیات آن نیز بررسی گردید. سپس، غلظت ۵۰۰ پی پی ام سورفکتانت SDS، با IFT ۲,۴۸ میلی نیوتن بر متر و نیز غلظت ۲۵۰۰ پی پی ام نانوکامپوزیت GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>، با IFT ۱,۱۱ میلی نیوتن بر متر، به ترتیب، CMC سورفکتانت و موثرترین غلظت نانوکامپوزیت، تعیین شدند. سپس، بر اساس غلظت های مذکور، امولسیون پیکرینگ GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-SDS ساخته شد و مقدار IFT بین این امولسیون و نفت سفید، ۰,۲۱ میلی نیوتن بر متر اندازه گیری شد. این یافته، نشان دهنده ی کاهش قابل ملاحظه ی IFT، به دلیل استفاده از امولسیون پیکرینگ GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-SDS، می باشد. بنابراین، استفاده از امولسیون پیکرینگ مذکور، با کاهش قابل توجه IFT، می تواند سبب افزایش چشمگیر تولید نفت باقیمانده از حفرات مخزن و در نتیجه، افزایش ضریب بازیافت نفت، از مخزن شود.

**واژگان کلیدی:** محلول های سورفکتانت SDS، نانوسیالات GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>، امولسیون های پیکرینگ، حلقه ی دونوی، کاهش IFT.

\* نویسنده مسئول. ایمیل: zargar@put.ac.ir

### نحوه استناد به این مقاله:

پورعبدل شهرکردی آرش، زرگر قاسم، شیخ ذکریائی سید جمال، خاکسار منشاد عباس. مطالعه ی آزمایشگاهی تاثیر امولسیون پیکرینگ GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-SDS بر روی کشش بین سطحی. *نانومقیاس*، ۲۰۲۵، ۱۱۲(۲)، ۱۸۷-۱۶۸.

DOI: [10.22034/ns.2025.722232](https://doi.org/10.22034/ns.2025.722232)



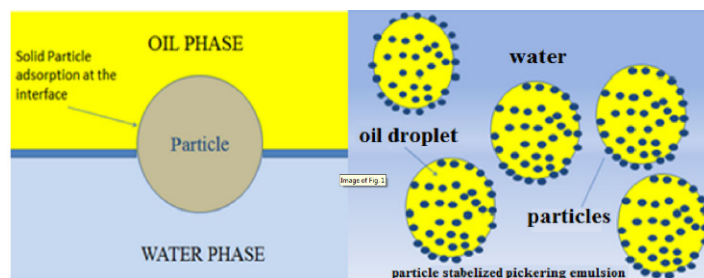
## ۱- مقدمه

باشند [۴]، به راحتی در حفرات سنگ مخزن، به تله افتاده [۵] و سبب مسدود شدن خلل و فرج سنگ مخزن می شوند. بنابراین امولسیون های پیکرینگ پایدار شده توسط ذرات جامد نمی توانند یک مسافت طولانی را در مخزن طی کنند و فقط در مخازن با تراوایی خیلی بالا قابل استفاده می باشند [۵].

استفاده از نانوذرات جامد جهت تشکیل و پایدار سازی امولسیون های پیکرینگ، در واقع راه حل مناسبی برای عبور از این مشکل می باشد، به این علت که نانوذرات در واقع مواد بسیار کوچکی هستند که دارای اندازه ای در محدوده ۱ تا ۱۰۰ نانومتر می باشند [۶] و در مقایسه با ذرات جامد یک صد بار کوچکتر هستند [۴]، بنابراین اندازه ی کوچک به نانوذرات و قطرات در اندازه ی میکرون امولسیون های پایدار شده توسط آنها، این اجازه را می دهد که بدون رسوب کردن، در سنگ مخزن های با یک محدوده ی وسیعی از تراوایی جریان یابند [۵] و یک مسافت طولانی را در مخازن طی کنند. بنابراین می توان نتیجه گرفت که امولسیون های پیکرینگ پایدار شده توسط نانوذرات جامد در مقایسه با امولسیون های پیکرینگ پایدار شده توسط ذرات جامد، می توانند مسافت های طولانی تری را در مخازن طی کنند [۴ و ۵] و این مزیت آنهاست. علاوه بر این، امولسیون های پیکرینگ پایدار شده توسط نانوذرات جامد در مقایسه با امولسیون های پایدار شده توسط مواد فعال سطحی (سورفکتانت ها) نیز دارای ۴ مزیت می باشند، که عبارتند از: (۱) امولسیون های پیکرینگ پایدار شده توسط نانوذرات جامد در مقایسه با امولسیون های

تشکیل و پایدار سازی امولسیون توسط ذرات جامد، اولین بار توسط اس یو پیکرینگ در سال ۱۹۰۷ میلادی در مقاله اش [۱] مطرح گردید و از آن به بعد، امولسیون های تشکیل و پایدار شده توسط ذرات جامد به نام او امولسیون های پیکرینگ شناخته شدند. نحوه ی عملکرد ذرات جامد به عنوان امولسیفایر، جهت تشکیل و پایدار سازی امولسیون های پیکرینگ به این گونه است که ذرات جامد با جذب سطحی در سطح مشترک آب-نفت، کشش بین سطحی بین آب و نفت را کاهش داده و سبب پراکنده شدن یک فاز در فاز دیگر (تشکیل امولسیون) می شوند، علاوه بر این، ذرات جامد با جذب سطحی در سطح مشترک آب-نفت، یک مانع فضایی ایجاد می کنند که از قطرات امولسیون در برابر به هم پیوستگی محافظت نموده [۲] و سبب پایدار سازی امولسیون تشکیل شده نیز می شوند (شکل ۱). بنابراین، بر اساس مطالب ذکر شده در بالا، می توان نتیجه گرفت که برای تشکیل و پایدار سازی امولسیون های پیکرینگ، به سه جزء ذرات جامد، به عنوان امولسیفایر، آب و نفت احتیاج می باشد.

امولسیون های پیکرینگ علی رغم اینکه به طور گسترده ای در صنایع غذایی، داروسازی و آرایشی بهداشتی استفاده می شوند، اما به علت رسوب بالایشان در محیط متخلخل، به ندرت در صنعت نفت و به هدف تولید نفت به کار می روند، به عبارت دیگر، از آنجاییکه ذرات جامد پایدار کننده ی امولسیون های پیکرینگ دارای اندازه ای در مقیاس میکرون می



شکل ۱: پایدار سازی امولسیون به وسیله ی جذب سطحی ذرات جامد، در سطح مشترک آب-نفت [۳]

پایدار شده توسط سورفکتانت ها، کم هزینه تر و سازگارتر با محیط زیست می باشند [۷]، [۲] میانگین اندازه ی قطرات، در امولسیون های پیکرینگ پایدار شده توسط نانوذرات جامد در مقایسه با امولسیون های پایدار شده توسط سورفکتانت ها، کوچکتر می باشد که این امر سبب پایداری بیشتر امولسیون های پیکرینگ پایدار شده توسط نانوذرات جامد در مقایسه با امولسیون های پایدار شده توسط سورفکتانت ها می شود [۸ و ۹]، [۳] از آنجاییکه گرانیروی امولسیون با اندازه ی قطره ی امولسیون رابطه ی عکس دارد [۱۰]، بنابراین کوچکتر بودن میانگین اندازه ی قطرات، در امولسیون های پیکرینگ پایدار شده توسط نانوذرات جامد در مقایسه با امولسیون های پایدار شده توسط سورفکتانت ها، سبب می شود که در کسر حجمی یکسان فاز پراکنده، امولسیون های پیکرینگ پایدار شده توسط نانوذرات جامد، در مقایسه با امولسیون های پایدار شده توسط سورفکتانت ها، بسیار گرانیورتر باشند [۱۱]، که این گرانیروی بالای آنها، سبب بهبود نسبت تحرک، در طول سیلاب زنی می شود [۹] و (۴) امولسیون های پایدار شده توسط سورفکتانت ها نمی توانند در شرایط سخت مخزنی دوام بیاورند [۱۲]، دلیل این امر هم آن است که اکثر سورفکتانت ها در شرایط سخت مخزنی به علت اثر ترکیبی دما و شوری بالا رسوب کرده و به طور شیمیایی تخریب می شوند [۱۳]، اما امولسیون های پیکرینگ پایدار شده توسط نانوذرات جامد، توانایی ماندگاری برای یک مدت زمان طولانی چند ماهه را در شرایط سخت مخزنی دارند [۴ و ۵]، به این علت که نانوذرات جامد با اتصال غیر قابل بازگشت به سطح مشترک آب- نفت و تشکیل یک تک لایه ی نانوذره ای سفت و محکم، روی سطح قطرات امولسیون [۴]، سبب محافظت از قطرات امولسیون در برابر به هم پیوستگی و لخته شدن می شوند [۱۴] و امولسیون های شدیداً پایداری را به وجود می آورند که می توانند در شرایط سخت مخزنی دوام بیاورند. بنابراین، بر اساس نکات ذکر شده در بالا، می توان گفت که امولسیون های پیکرینگ پایدار شده توسط نانوذرات جامد، در مقایسه

با امولسیون های پایدار شده توسط سورفکتانت ها و همچنین امولسیون های پیکرینگ پایدار شده توسط ذرات جامد، برتری قابل ملاحظه ای دارند. اما با توجه به کارایی بالاتری که نانوکامپوزیت ها در مقایسه با نانوذرات جامد، در کاهش بیشتر کشش بین سطحی دارند، این امر سبب شده است که بسیاری از محققان، به استفاده از آنها به جای نانوذرات جامد، به عنوان امولسیفایر، جهت تشکیل و پایدارسازی امولسیون های پیکرینگ مورد استفاده به عنوان عامل ازدیاد برداشت نفت، جهت کاهش کشش بین سطحی، بیندیشند و تحقیقاتی را در این زمینه انجام بدهند. لازم به ذکر است که در سال های اخیر، محققان با ایده ی همراه کردن سورفکتانت ها و نانوکامپوزیت ها، با یکدیگر، جهت تشکیل و پایدارسازی امولسیون های پیکرینگ مورد استفاده به عنوان عامل ازدیاد برداشت نفت، تحول قابل توجه دیگری را در این زمینه ایجاد کرده اند که سبب کاهش بیش از پیش و چشمگیر کشش بین سطحی می شود. در جدول ۱، کلیه ی تحقیقاتی که در زمینه ی استفاده از امولسیون های پیکرینگ پایدار شده توسط ترکیب نانوکامپوزیت ها و سورفکتانت ها، جهت کاهش کشش بین سطحی انجام شده است، ارائه شده است. حال در این تحقیق نیز، از موثرترین غلظت نانوکامپوزیت  $\text{GO-SiO}_2$  و  $\text{TiO}_2$  و  $\text{CMC}$  سورفکتانت  $\text{SDS}$ ، جهت تشکیل و پایدارسازی امولسیون پیکرینگ، برای کاهش قابل ملاحظه ی کشش بین سطحی، استفاده شده است که بر همین اساس، اهداف اصلی این تحقیق، به ترتیب عبارتند از: ۱- اندازه گیری مقادیر کشش بین سطحی بین محلول های سورفکتانت  $\text{SDS}$  در غلظت های مختلف و نفت سفید و سپس، تعیین  $\text{CMC}$  سورفکتانت، ۲- اندازه گیری مقادیر کشش بین سطحی بین نانوسیالات  $\text{GO-SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  در غلظت های مختلف و نفت سفید و سپس، تعیین موثرترین غلظت نانوکامپوزیت و ۳- اندازه گیری مقدار کشش بین سطحی بین امولسیون پیکرینگ  $\text{GO-SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{SDS}$  ساخته شده در موثرترین غلظت نانوکامپوزیت و  $\text{CMC}$  سورفکتانت و نفت سفید.

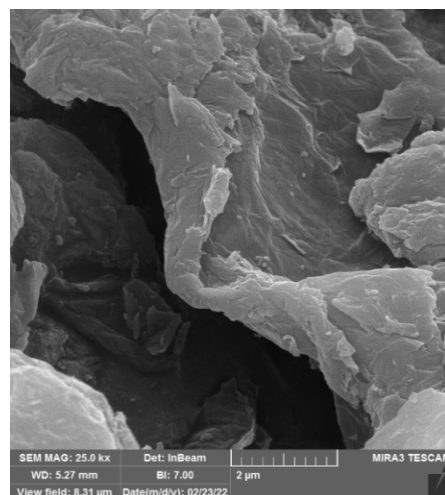
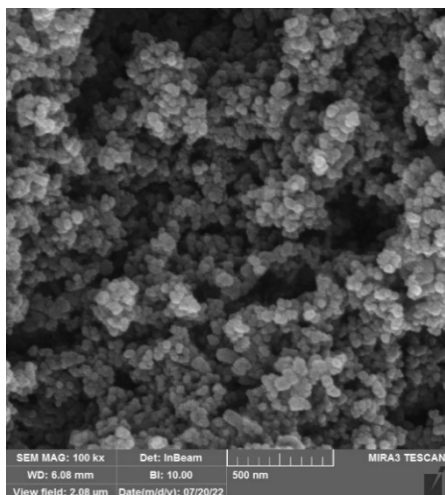
## ۲- بخش آزمایشگاهی

کلیه ی موادی که در این تحقیق، مورد استفاده قرار گرفته بودند، به همراه ویژگی ها، خلوص، شرکت و کشور سازنده، تصاویر FESEM و کاربرد آنها، در جدول ۲ آورده شده است.

### ۱-۲- مواد مورد نیاز

جدول ۱: مروری بر کلیه ی تحقیقات انجام شده در زمینه ی کاهش کشش بین سطحی، از طریق استفاده از امولسیون های پیکرینگ پایدار شده توسط ترکیب نانوکامپوزیت ها و سورفکتانت ها

مواد سازنده ی امولسیون های پیکرینگ							
کشش بین سطحی (میلی نیوتن بر متر)		مقدار و نوع سایر مواد	نوع نفت	نوع آب	مقدار و نوع سورفکتانت	مقدار و نوع نانوکامپوزیت	مرجع
از	به						
۲,۸	۵۳,۹	3 ml 2-propanol	نرمال دکان	آب مقطر	0.15 g Sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS)	70 wt. % Nanoporous graphene/Silica	افضلی تبار و همکاران [۱۵]
۳,۱	۵۳,۹					70 wt. % Single- Walled carbon Nanotube/Silica (SWCNT/Silica)	
۲,۸	۵۳,۹	5.34 wt. % 2-propanol	نرمال دکان	آب مقطر	2700 ppm Sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS)	70 wt. % Nanoporous graphene/Silica	افضلی تبار و همکاران [۱۶]
۳	۵۳,۹					70 wt. % Multi- Walled Carbon Nanotube/Silica (MWCNT/Silica)	
۲,۹	۵۳,۹	3 ml 2-propanol	نرمال دکان	آب مقطر	0.15 g Sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS)	70 wt. % Graphite/ Silica	افضلی تبار و همکاران [۱۷]
۳,۱	۵۳,۹					50 wt. % Activated carbon/Silica	



شکل ۳: تصویر FESEM، در مقیاس ۵۰۰ نانومتر، از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم آناتاز

شکل ۲: تصویر FESEM، در مقیاس ۲ میکرومتر، از نانوصفحات اکسید گرافن

جدول ۲: مواد استفاده شده در این تحقیق، همراه با موارد مرتبط با آنها

کاربرد ماده	تصویر FESEM	شرکت و کشور سازنده	خلوص	ویژگی ها	ماده
جهت سنتز نانوکامپوزیت GO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	شکل ۲	US Research Nanomaterials (US Nano), USA	> 99 %	دارای ۶ تا ۱۰ لایه و ضخامت ۳,۴ تا ۷ نانومتر	نانوصفحات اکسید گرافن (GO)
جهت سنتز نانوکامپوزیت GO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	شکل ۳	US Research Nanomaterials (US Nano), USA	99.5 %	دارای اندازه ی ۱۰ تا ۲۵ نانومتر	نانوذرات دی اکسید تیتانیوم آناتاز (Anatase-TiO <sub>2</sub> )
جهت سنتز و شستشوی نانوکامپوزیت GO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ، جهت ساخت محلول های سورفکتانت SDS، به عنوان سیال پایه جهت ساخت نانوسیالات GO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> و نیز به عنوان فاز آبی جهت ساخت امولسیون های پیکرینگ GO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -SDS	-----	Merck, Germany	-----	-----	آب دیونیزه (H <sub>2</sub> O)
جهت سنتز و شستشوی نانوکامپوزیت GO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	-----	Merck, Germany	99.9 %	-----	اتانول مطلق (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)
جهت سنتز نانوکامپوزیت GO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	-----	Merck, Germany	≥ 98 %	-----	تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS)
جهت افزایش pH در فرآیند سنتز نانوکامپوزیت GO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	-----	Merck, Germany	25 %	-----	محلول آمونیاک (NH <sub>4</sub> OH)
جهت ساخت محلول های سورفکتانت SDS و نیز امولسیون های پیکرینگ GO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -SDS	-----	Merck, Germany	85 %	-----	سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات (SDS)
به عنوان فاز نفتی برای ساخت امولسیون های پیکرینگ GO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -SDS	-----	Merck, Germany	99 %	-----	نرمال دکان (n-Decane)
به عنوان فاز نفتی برای انجام آزمایشات اندازه گیری مقادیر کشش بین سطحی	-----	شرکت پالایش نفت شیراز، ایران	-----	-----	نفت سفید

۲-۲- نمودار گردش کار این تحقیق

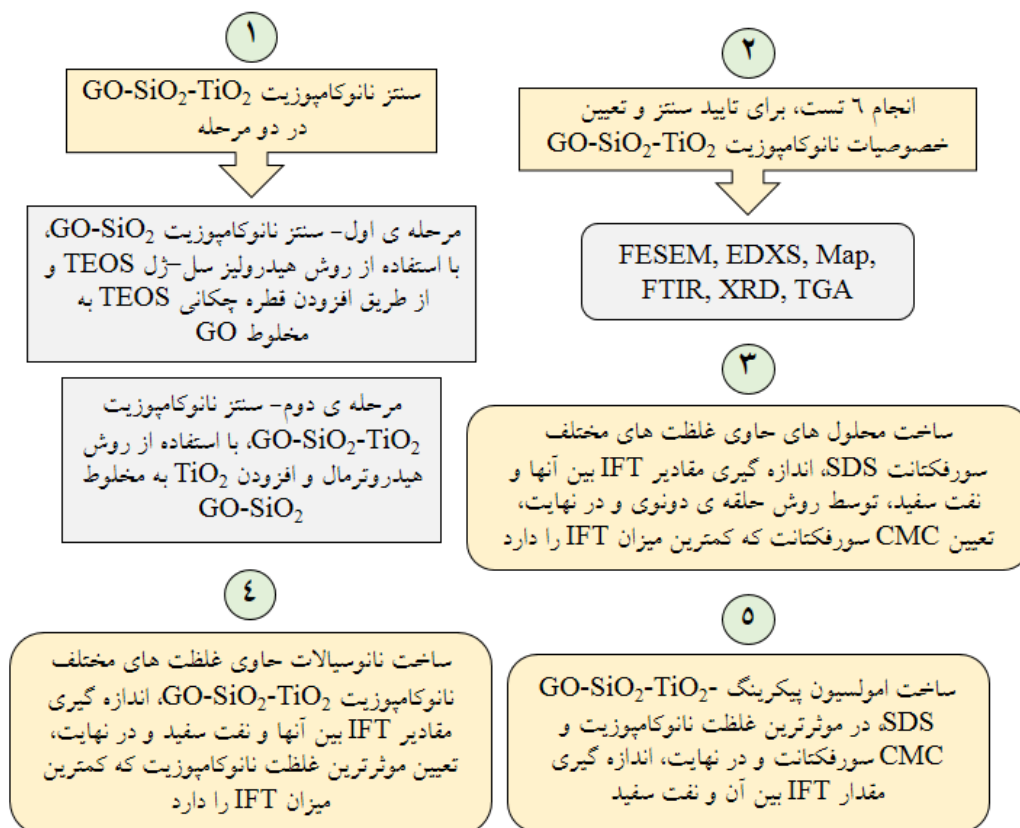
کلیه ی آزمایشات صورت گرفته در این تحقیق، به ترتیب و از ابتدا تا انتها مطابق نمودار گردش کار شکل ۴ می باشد.

۳-۲- شرح مرحله به مرحله ی فرآیند سنتز نانوکامپوزیت  $GO-SiO_2-TiO_2$

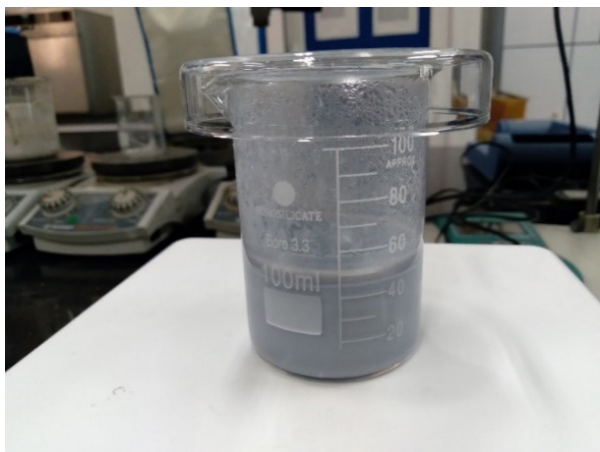
به طور کلی، فرآیند سنتز نانوکامپوزیت  $GO-SiO_2-TiO_2$  طی دو مرحله انجام شد که عبارتند بودند از: (i) افزودن قطره چکانی  $TEOS$  به مخلوط  $GO$  و استفاده از روش هیدرولیز سل-ژل  $TEOS$ ، جهت سنتز نانوکامپوزیت  $GO-SiO_2$  و (ii) افزودن  $TiO_2$  به مخلوط  $GO-SiO_2$  و استفاده از روش هیدروترمال جهت سنتز نانوکامپوزیت  $GO-SiO_2-TiO_2$ .

به منظور انجام مرحله ی اول فرآیند سنتز

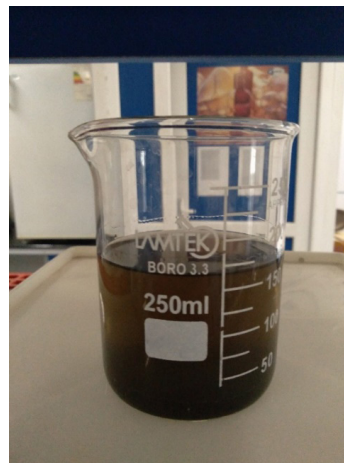
نانوکامپوزیت  $GO-SiO_2-TiO_2$  که در واقع همان مرحله ی سنتز نانوکامپوزیت  $GO-SiO_2$  می باشد،  $0.05$  گرم  $GO$ ،  $150$  میلی لیتر اتانول مطلق (بدون آب) و  $30$  میلی لیتر آب دیونیزه، به داخل یک بشر  $250$  میلی لیتری ریخته شدند. سپس، بشر حاوی مواد مذکور، به مدت  $1$  ساعت، یعنی در  $4$  بازه ی زمانی  $15$  دقیقه، بر روی یک سینی، در داخل حمام فراصوت (Labsonic LBS2 device, 4.5 liters, Falc, Italy) و در فرکانس  $40$  کیلوهرتز قرار داده شد تا نانوصفحات  $GO$  از یکدیگر جدا شده و در سرتاسر مخلوط پراکنده گردند، تا مخلوطی کاملاً همگن و تیره رنگ تشکیل شود. پس از آن، به منظور افزایش  $pH$  مخلوط به مقدار  $9$ ، محلول آمونیاک به صورت قطره چکانی به آن اضافه شد. بعد از آن، مقدار  $0.8$  میلی لیتر  $TEOS$  به صورت قطره چکانی به مخلوط اضافه گشت و مخلوط حاصل، به مدت  $40$  دقیقه، یعنی در دو بازه ی  $15$  دقیقه و یک



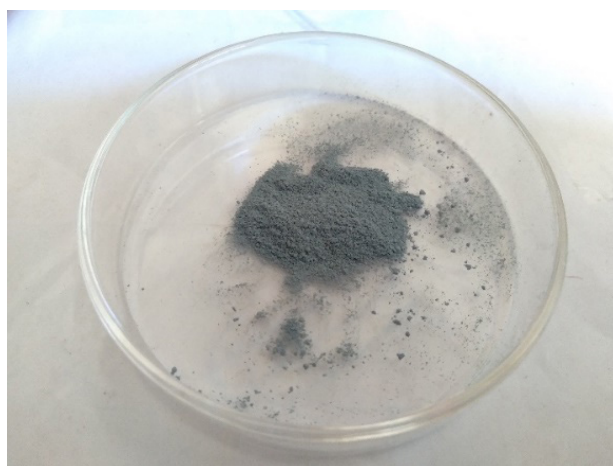
شکل ۴: نمودار گردش کار این تحقیق



شکل ۶: مخلوط همگن حاوی نانوذره ی  $TiO_2$  آناتاز، نانوکامپوزیت GO- $SiO_2$ ، آب دیونیزه و اتانول مطلق، بعد از ۲ ساعت همزدن



شکل ۵: تشکیل سوسپانسیون حاوی نانوکامپوزیت GO- $SiO_2$ ، بعد از انجام واکنش، در مدت زمان ۲۴ ساعت و دمای اتاق



شکل ۷: نانوکامپوزیت GO- $SiO_2$ - $TiO_2$ ، بعد از خشک شدن در دمای اتاق و پودر شدن

در ۱۵ میلی لیتر اتانول مطلق قرار داده شد. برای انجام مرحله ی دوم فرآیند سنتز نانوکامپوزیت (15 ml absolute)، مخلوط (GO- $SiO_2$ - $TiO_2$  nanocomposite + ethanol) که در پایان مرحله ی اول ساخته شده بود، همراه با ۳۵ میلی لیتر آب دیونیزه و ۰.۴۶ گرم  $TiO_2$  آناتز به داخل یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری ریخته شدند. سپس مخلوط حاصل به مدت ۲ ساعت و با سرعت ۱۵۰۰ دور بر دقیقه، توسط همزن مغناطیسی (MS300HS) (device, MTOPS, South Korea) همزده شد تا کاملاً یکنواخت و همگن گردید (شکل ۶). پس از آن مخلوط حاصل، به منظور بهره گیری از روش هیدروترمال، به درون یک اتوکلاو ریخته شد و به

بازه ی ۱۰ دقیقه، مجدداً بر روی سینی، در داخل حمام فراصوت و در فرکانس ۴۰ کیلوهرتز قرار داده شد. سپس، مخلوط نهائی به منظور انجام واکنش، یعنی هیدرولیز و میعان TEOS، بر روی نانوصفحات اکسید گرافین، به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق قرار گرفت تا سوسپانسیونی حاوی نانوکامپوزیت GO- $SiO_2$  تشکیل بشود (شکل ۵). سپس نانوکامپوزیت حاصل، توسط سانتریفیوژ، از سوسپانسیون جدا گردید و به ترتیب ۳ بار توسط اتانول مطلق و ۱ بار نیز توسط آب دیونیزه شستشو داده شد. نانوکامپوزیت GO- $SiO_2$ ، در انتهای این مرحله، بجای خشک شدن و پودر کردن، جهت حفظ پراکندگی بدون نیاز به حمام فراصوت، برای انجام مرحله ی دوم،

را تشکیل داده و در نتیجه، کشش بین سطحی به کمترین مقدار می‌رسد [۱۸]. حال، در این تحقیق، به منظور تعیین CMC سورفکتانت SDS، غلظت های مختلف این سورفکتانت که عبارت بودند از: ۲۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۲۰۰۰، ۳۰۰۰، ۴۰۰۰، ۵۰۰۰ و ۶۰۰۰ پی پی ام، به صورت جداگانه، به ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه اضافه شدند، سپس با استفاده از همزن مغناطیسی و در سرعت پایین، برای جلوگیری از تولید کف، در مدت زمان ۵ دقیقه، همزده شدند که در نهایت، محلول های بی رنگ سورفکتانت SDS، در غلظت های مختلف، حاصل شدند. پس از اندازه گیری مقادیر کشش بین سطحی بین محلول های سورفکتانت SDS در غلظت های مختلف و نفت سفید، غلظت متناظر با کمترین مقدار کشش بین سطحی که همان CMC سورفکتانت SDS است، تعیین گردید.

## ۲-۶- ساخت نانوسیالات $\text{GO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ در غلظت های مختلف و تعیین موثرترین غلظت نانوکامپوزیت

دومین گام جهت ساخت امولسیون پیکرینگ  $\text{GO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-SDS}$  در موثرترین غلظت نانوکامپوزیت و نیز، CMC سورفکتانت، تعیین موثرترین غلظت نانوکامپوزیت  $\text{GO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  می باشد. به همین منظور، غلظت های مختلف نانوکامپوزیت  $\text{GO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  که عبارت بودند از: ۱۰۰، ۵۰۰، ۱۵۰۰ و ۲۵۰۰ پی پی ام، به صورت جداگانه، به ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه اضافه شدند، سپس به مدت ۳۰ دقیقه و با بهره گیری از دستگاه همگن ساز فراصوت، کاملاً در آب دیونیزه پراکنده گردیدند که در نتیجه ی آن، نانوسیالاتی کاملاً همگن بوجود آمدند. پس از آن، مقادیر کشش بین سطحی بین نانوسیالات  $\text{GO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  در غلظت های مختلف و نفت سفید، اندازه گیری شدند که بر همین اساس، غلظت متناظر با کمترین مقدار کشش بین سطحی، به عنوان موثرترین غلظت نانوکامپوزیت، انتخاب گردید.

مدت ۶ ساعت، در درون یک آون و در دمای ۱۲۰ درجه ی سانتیگراد قرار گرفت تا واکنش بین نانوذرات  $\text{TiO}_2$  با سطوح نانوصفحات نانوکامپوزیت  $\text{GO-SiO}_2$  انجام شود و نانوکامپوزیت  $\text{GO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  به وجود بیاید. در انتها، سوسپانسیون حاصل، از اتوکلاو خارج شد و نانوکامپوزیت  $\text{GO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  موجود در آن، توسط سانتریفیوژ جدا گردید و به ترتیب ۳ بار توسط اتانول مطلق و ۱ بار نیز توسط آب دیونیزه شستشو داده شد. بعد از آن نانوکامپوزیت  $\text{GO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ ، در دمای اتاق (۲۵ درجه ی سانتیگراد) خشک گردید و پودر شد (شکل ۷).

## ۲-۴- تایید سنتز نانوکامپوزیت و بررسی خصوصیات آن

برای این منظور، در این تحقیق، از انجام ۶ آنالیز مختلف، همچون: میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDXS) و Map، توسط دستگاه Mira3 شرکت Tescan جمهوری چک، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، توسط دستگاه Nicolet iS10 شرکت Thermo Scientific آمریکا، پراش پرتو ایکس (XRD)، توسط دستگاه PW1730 شرکت فیلیپس هلند و توزین حرارتی (TGA)، توسط دستگاه SDT-Q600 شرکت TA Instruments آمریکا، استفاده شده است.

## ۲-۵- ساخت محلول های سورفکتانت SDS، در غلظت های مختلف و تعیین CMC سورفکتانت

اولین گام جهت ساخت امولسیون پیکرینگ  $\text{GO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-SDS}$  در موثرترین غلظت نانوکامپوزیت و نیز، CMC سورفکتانت، تعیین CMC سورفکتانت SDS می باشد. CMC سورفکتانت، در واقع فاکتوری مهم است که طبق تعریف، عبارت است از: غلظتی که در آن، مولکول های سورفکتانت شروع به تجمع کرده، میسل ها

## ۷-۲- ساخت امولسیون پیکرینگ GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-SDS در موثرترین غلظت نانوکامپوزیت و CMC سورفکتانت

برای این کار، ابتدا موثرترین غلظت نانوکامپوزیت GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>، به ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه، به عنوان فاز آب، اضافه شد. سپس، مخلوط حاصل، به منظور پراکنده سازی بهتر نانوکامپوزیت در آب دیونیزه، به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه همگن ساز فراصوت قرار گرفت که در نتیجه ی آن، نانوکامپوزیت مذکور، به طور کامل در آب دیونیزه پراکنده شد و در نتیجه، نانوسیالی کاملاً همگن بوجود آمد. سپس، مقدار ۲۰ میلی لیتر از نرمال دکان، به عنوان فاز نفت، به نانوسیال حاصل اضافه شد و مخلوط حاصل مجدداً به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه همگن ساز فراصوت قرار گرفت که در نتیجه ی آن، امولسیون پیکرینگ GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> بوجود آمد. بعد از آن، سورفکتانت SDS، در مقدار CMC، به امولسیون پیکرینگ حاصل، جهت پایدار نمودن بیشتر آن، اضافه شد و به مدت ۵ دقیقه، با استفاده از یک همزن مغناطیسی در سرعت پایین، در امولسیون پیکرینگ مذکور کاملاً حل شد که در نتیجه ی آن، امولسیون پیکرینگ GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-SDS بوجود آمد.

## ۸-۲- اندازه گیری مقادیر کشش بین سطحی، با استفاده از روش حلقه ی دونوی

در این تحقیق، به منظور اندازه گیری مقادیر کشش بین سطحی، در شرایط محیطی، از دستگاه (Sigma 703D, Biolin Scientific, Sweden) که بر اساس روش حلقه ی دونوی عمل می کند و در شکل ۸ مشاهده می شود، استفاده شده است. نحوه ی اندازه گیری مقادیر کشش بین سطحی، توسط این دستگاه، به این صورت است که نصف ظرف شیشه ای دستگاه از آب دیونیزه، یا محلول سورفکتانت، یا نانوسیال، یا نانوسیال هیبریدی و یا امولسیون پیکرینگ پر شده و نصف دیگر نیز توسط نفت سفید پر می شود. پس از پر شدن

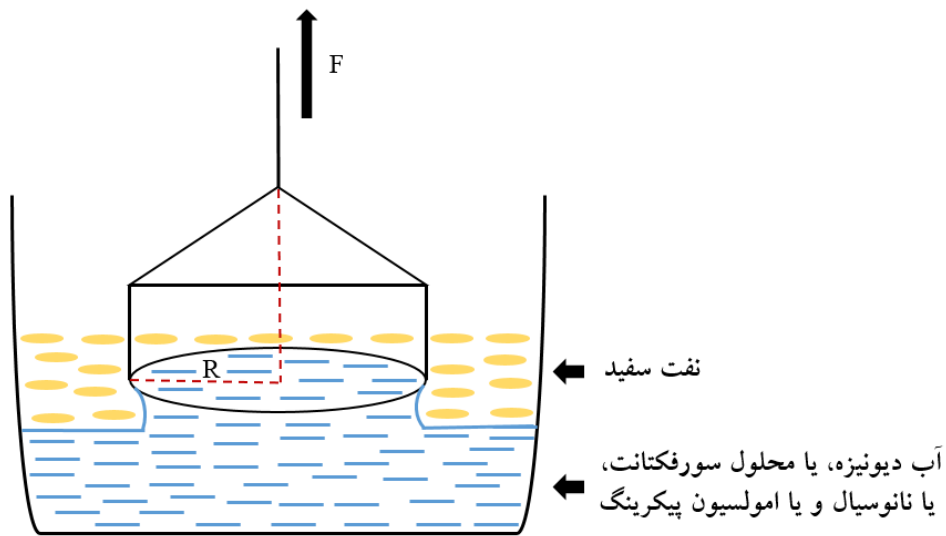
کامل ظرف شیشه ای، به دلیل اختلاف چگالی، آب دیونیزه، یا محلول سورفکتانت، یا نانوسیال و یا امولسیون پیکرینگ در پایین و نفت سفید در بالای ظرف شیشه ای قرار می گیرند. سپس، یک حلقه ی نازک از جنس پلاتین را به صورت عمودی در ظرف شیشه ای حاوی مایعات، به پایین حرکت داده تا به زیر سطح مشترک مایعات برود. بعد از آن، حلقه را به تدریج بالا آورده تا در نهایت از سطح مشترک جدا شده (شکل ۹) و مقادیر کشش بین سطحی، توسط دستگاه محاسبه شوند. لازم به ذکر است که این دستگاه، مقادیر کشش بین سطحی را بر اساس معادله ی ۱ که بر اساس آن برنامه ریزی شده است، محاسبه می کند.

$$\sigma = \frac{F}{4\pi r} f \quad (1)$$

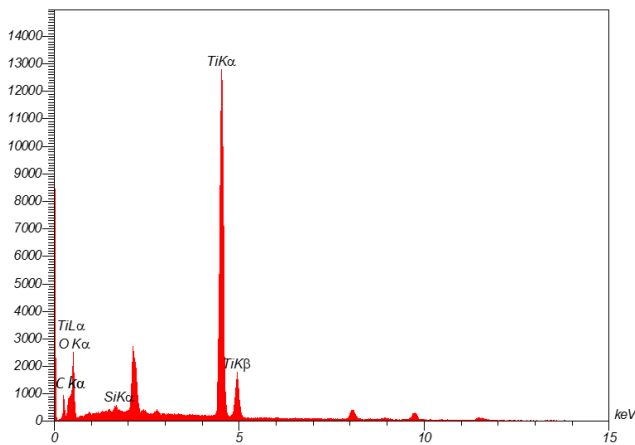
پارامترهای  $\sigma$ ،  $F$ ،  $r$  و  $f$  موجود در معادله ی ۱، به ترتیب عبارتند از: کشش بین سطحی، نیروی لحظه ی جدایش حلقه از سطح مشترک بین دو مایع، شعاع حلقه ی پلاتینی و ضریب تصحیح.



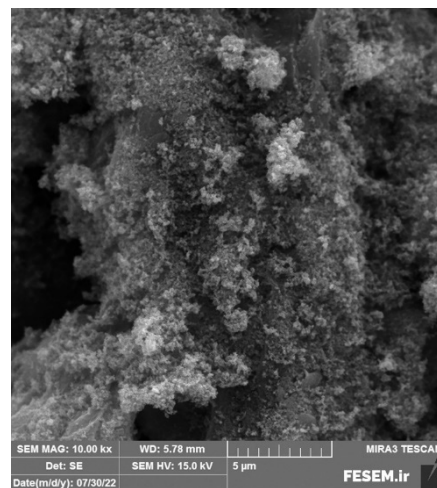
شکل ۸: دستگاه Sigma 703D



شکل ۹: شماتیکی از نحوه ی عملکرد دستگاه Sigma 703D، جهت اندازه گیری کشش بین سطحی



شکل ۱۱- نمودار آنالیز EDXS نانوکامپوزیت  $GO-SiO_2-TiO_2$



شکل ۱۰- تصاویر FESEM نانوکامپوزیت  $GO-SiO_2-TiO_2$ ، در مقیاس ۵ میکرومتر

### ۳- نتایج و بحث

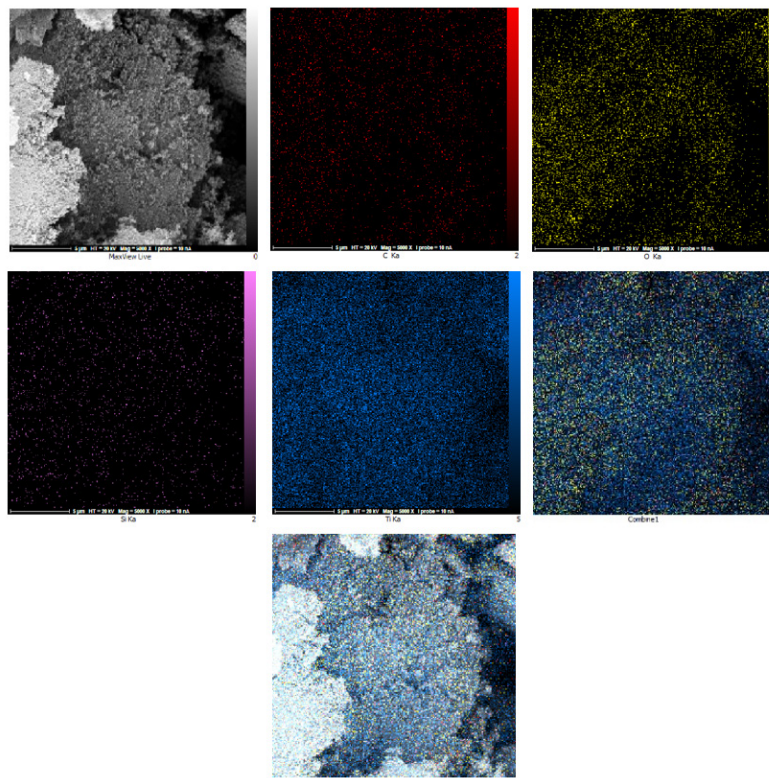
#### ۱-۳ نتایج آنالیزهای FESEM، EDXS و Map

تصویر FESEM نانوکامپوزیت  $GO-SiO_2-TiO_2$ ، در مقیاس ۵ میکرومتر، در شکل ۱۰ نشان داده شده است. شکل ۱۱ وجود عناصر: کربن (C)، اکسیژن (O)، سیلیکون (Si) و تیتانیوم (Ti)، یعنی همان عناصر سازنده ی نانوکامپوزیت  $GO-SiO_2-TiO_2$

$TiO_2$  را نشان می دهد و جدول ۳، درصد های وزنی و اتمی این عناصر را در این نانوکامپوزیت مشخص می کند. شکل ۱۲ نیز نحوه ی توزیع یا پراکنندگی عناصر: C، O، Si و Ti، در نانوکامپوزیت  $GO-SiO_2-TiO_2$  را در ۲ حالت مجزا از هم و باهم، نشان می دهد. در ضمن از بررسی نقشه های توزیع عناصر Si و Ti بر روی نانوصفحات اکسید گرافن در این نانوکامپوزیت، می توان دریافت که عناصر Si و Ti به طور یکنواخت بر روی این نانوصفحات پراکنده شده اند.

جدول ۳: درصد‌های وزنی و اتمی عناصر سازنده ی نانوکامپوزیت GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>

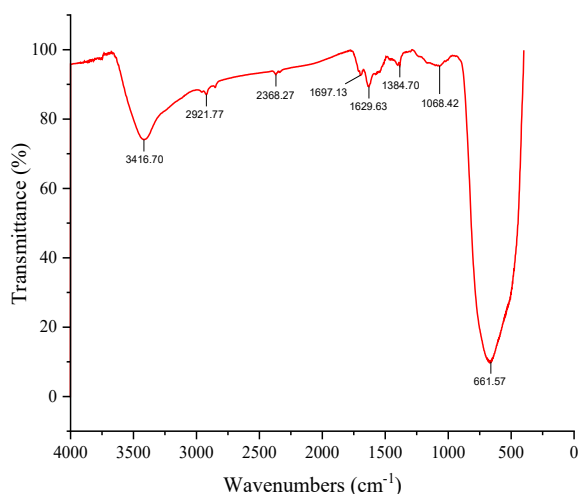
عناصر	درصد وزنی (%)	درصد اتمی (%)
C	۴,۴۷	۹,۳۱
O	۳۸,۴۱	۶۰,۰۲
Si	۲,۳۱	۲,۰۶
Ti	۵۴,۸۱	۲۸,۶۱

شکل ۱۲: نقشه ی توزیع عناصر سازنده ی نانوکامپوزیت GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>

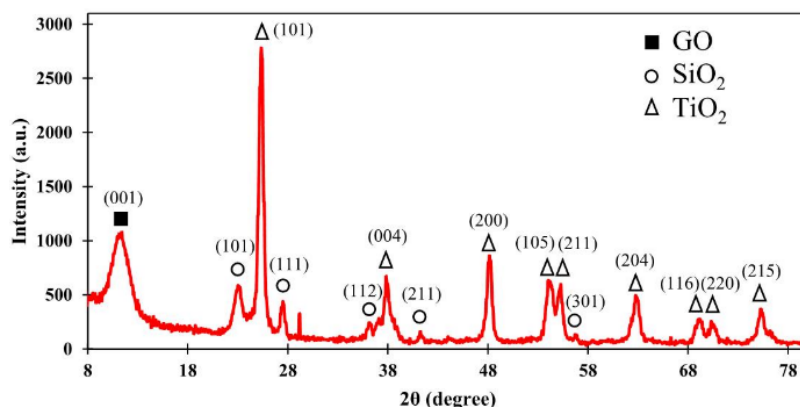
### ۲-۳- نتیجه ی آنالیز FTIR

واقع شده در لبه ها و مناطق نقص نانوصفحات اکسید گرافن است [۲۰ و ۲۱]. پیک قرار گرفته در عدد موج  $2368 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  در گاز کربن دی اکسید باقی مانده در محفظه آزمون FTIR بوده و مربوط به نانوکامپوزیت مورد بررسی نمی باشد [۲۲]. همچنین پیک های ظاهر شده در  $1697 \text{ cm}^{-1}$  و  $1629 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای  $\text{C}=\text{O}$  در ساختارهای کربوکسیلی موجود بر لبه صفحات GO و ارتعاش کششی پیوندهای  $\text{C}=\text{C}$  در حلقه های آروماتیک موجود در این نانوماده است [۲۳ و ۲۴]. ارتعاش خمشی پیوندهای  $\text{C}-\text{H}$  در ساختار اکسید گرافن نیز موجب ایجاد پیک جذبی

جهت بررسی پیوندهای شیمیایی نانوکامپوزیت  $\text{GO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ ، از آنالیز FTIR استفاده شده است که طیف FTIR این نانوکامپوزیت در شکل ۱۳ نشان داده شده است. در طیف FTIR مربوط به این نانوکامپوزیت، ارتعاش کششی پیوندهای  $\text{O}-\text{H}$  مربوط به آب جذب سطحی شده و گروه های هیدروکسیلی موجود در نانوماده ی اکسید گرافن باعث پدیدار شدن پیک در عدد موج  $3416 \text{ cm}^{-1}$  شده است [۱۹]. همچنین پیک ظاهر شده در عدد موج  $2921 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی متقارن پیوندهای  $\text{C}-\text{H}$



شکل ۱۳: نمودار FTIR نانو کامپوزیت  $\text{GO-SiO}_2\text{-TiO}_2$



شکل ۱۴: الگوی XRD نانو کامپوزیت  $\text{GO-SiO}_2\text{-TiO}_2$

$\text{GO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  جهت شناسایی فازها در این نانو کامپوزیت، از نرم افزار X'Pert HighScore Plus استفاده شده است. مطابق شکل ۱۴ مشخص است که در نانو کامپوزیت مورد بررسی، سه فاز مختلف شناسایی شده اند. در این الگوی XRD، یک پیک پهن در زاویه حدود  $11.4^\circ$  قابل مشاهده است که مطابق مقالات مشابه [۳۰ و ۳۱ و ۳۲]، این پیک مربوط به صفحه پراش (۰۰۱) است که متعلق به نانوصفحات اکسید گرافن می باشد. همچنین در این الگوی XRD، یک پیک در زاویه حدود  $23.0^\circ$  واقع شده است که مطابق مقالات مشابه [۳۳ و ۳۴ و ۳۵]، پیک مشخصه نانوذرات سیلیکا (فاز کریستوبالیت با کد مرجع JCPDS no. 0941-076-01 و ساختار

در  $1384\text{ cm}^{-1}$  شده است [۲۵]. همچنین ارتعاش کششی متقارن مربوط به پیوندهای Si-O-Si در ترکیب نانومواد  $\text{SiO}_2$  نیز در عدد موج  $1068\text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است [۲۶ و ۲۷]. ارتعاش کششی پیوندهای Ti-O موجود در ساختار نانوماده ی دی اکسید تیتانیوم نیز موج به ایجاد پیک شدیدی در عدد موج  $661\text{ cm}^{-1}$  شده است [۲۸ و ۲۹].

بنابراین از نتایج آزمون FTIR وجود نانومواد سیلیکا و دی اکسید تیتانیوم در کنار نانوصفحات اکسید گرافن قابل اثبات می باشد.

### ۳-۳- نتیجه ی آنالیز XRD

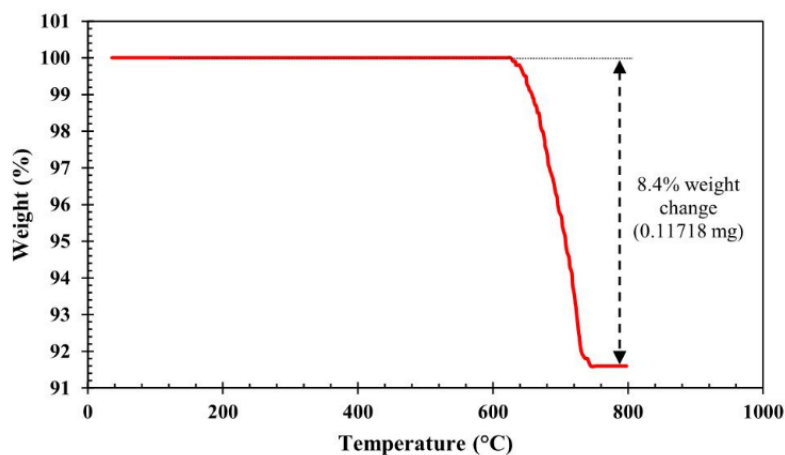
پس از انجام آنالیز XRD بر روی نانو کامپوزیت

شده و تا دمای ۷۴۵ درجه سانتیگراد ادامه داشته است و در این محدوده دمایی ۸.۴ درصد وزنی (۰.۱۱۷۱۸ میلی گرم) از این نانوکامپوزیت تجزیه شده است که با عنایت به این واقعیت که نانومواد همچون سیلیکا و اکسید تیتانیوم تا دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد قابل تجزیه شدن نیستند [۳۶ و ۳۷]، بنابراین می توان نتیجه گرفت که این کاهش وزن در این محدوده دمایی به دلیل هیدروکسیل زدایی از سطح نانوصفحات اکسید گرافن موجود در نانوکامپوزیت و نیز تجزیه حرارتی (پیرولیز) اسکلت کربنی موجود در اکسید گرافن موجود در نانوکامپوزیت می باشد [۳۸ و ۳۹]. همچنین از بررسی نتایج آنالیزهای TGA بدست آمده از پروژه های تحقیقاتی حائری و همکاران [۴۰] و همچنین رمضان زاده و همکاران [۴۱]، مشخص می شود که دمای شروع تجزیه حرارتی نانوکامپوزیت  $GO-SiO_2$ ، در مقایسه با نانوماده ی اکسید گرافن بیشتر است که این امر هم به دلیل وجود نانوماده ی سیلیکا در ساختار نانوکامپوزیت  $GO-SiO_2$  می باشد. علاوه بر این، از مقایسه نتایج آنالیز های TGA نانوکامپوزیت  $GO-SiO_2$ ، در دو پروژه تحقیقاتی ذکر شده با نتیجه ی آنالیز TGA نانوکامپوزیت  $GO-SiO_2-TiO_2$ ، در پروژه ی تحقیقاتی حاضر، مشخص می شود که دمای شروع تجزیه حرارتی نانوکامپوزیت  $GO-SiO_2-TiO_2$ ، بالاتر از نانوکامپوزیت  $GO-SiO_2$  است که این امر هم به دلیل حضور نانوماده ی

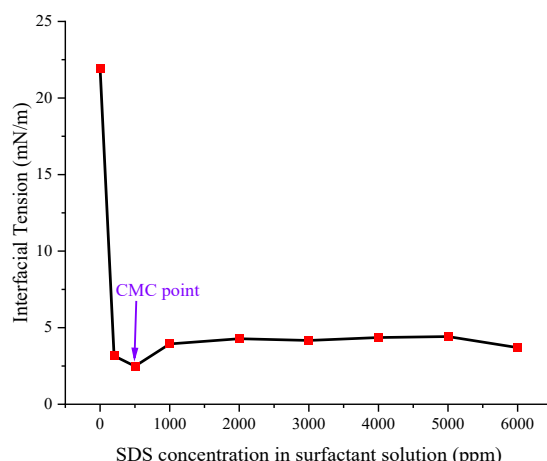
کریستالی تتراگونال با گروه فضایی P41212 در این نانوکامپوزیت است. در این الگوی XRD، صفحات پراش (۱۰۱)، (۱۱۱)، (۱۱۲)، (۲۱۱) و (۳۰۱) به ترتیب در زوایای  $2\theta$   $23.0^\circ$ ،  $27.5^\circ$ ،  $36.1^\circ$ ،  $41.2^\circ$  و  $56.2^\circ$  قرار گرفته اند. علاوه بر این در این الگوی XRD، فاز دی اکسید تیتانیوم آتاز با کد مرجع JCPDS No. 1272-021-00 دارای ساختار کریستالی تتراگونال و گروه فضایی I41/amd شناسایی شده است. در این الگوی XRD، صفحات پراش (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱)، (۲۰۴)، (۱۱۶)، (۲۲۰) و (۲۱۵) به ترتیب در زوایای  $2\theta$   $25.3^\circ$ ،  $37.8^\circ$ ،  $48.2^\circ$ ،  $54.0^\circ$ ،  $55.3^\circ$ ،  $62.9^\circ$ ،  $69.4^\circ$  و  $70.5^\circ$  قرار گرفته اند. بنابراین از مجموع نتایج آنالیز XRD، وجود سه فاز اکسید گرافن، سیلیکا و دی اکسید تیتانیوم در کنار یکدیگر و در قالب نانوکامپوزیت  $GO-SiO_2-TiO_2$  قابل اثبات می باشد.

### ۳-۴- نتیجه ی آنالیز TGA

جهت بررسی پایداری حرارتی نانوکامپوزیت  $GO-SiO_2-TiO_2$ ، آنالیز TGA با نرخ گرمایش  $10^\circ C/min$  و بهره گیری از اتمسفر آرگون، بر روی ۱.۳۹۵۰ میلی گرم از این نانوکامپوزیت، انجام شد که نمودار آن در شکل ۱۵ نشان داده شده است. مطابق شکل ۱۵ مشخص است که تجزیه حرارتی این نانوکامپوزیت از دمای ۶۲۶ درجه سانتیگراد آغاز



شکل ۱۵: نمودار آنالیز TGA نانوکامپوزیت  $GO-SiO_2-TiO_2$



شکل ۱۶: نمودار تغییرات مقادیر کشش بین سطحی، در برابر تغییرات غلظت محلول های سورفکتانت SDS، به دست آمده از جدول ۴

جدول ۴: تغییرات مقادیر کشش بین سطحی، در برابر تغییرات غلظت محلول های سورفکتانت SDS

توضیح	کشش بین سطحی (mN/m)	غلظت SDS در محلول سورفکتانت (ppm)
آب دیونیزه	۲۱,۹۶	۰
نقطه ی CMC	۳,۱۶	۲۰۰
	۲,۴۸	۵۰۰
	۳,۹۴	۱۰۰۰
	۴,۲۸	۲۰۰۰
	۴,۱۷	۳۰۰۰
	۴,۳۶	۴۰۰۰
	۴,۴۲	۵۰۰۰
	۳,۷	۶۰۰۰

و به منظور تعیین CMC سورفکتانت، اندازه گیری شدند که در جدول ۴ و نمودار آن (شکل ۱۶) مشاهده می شوند. بر همین اساس، همانطور که در جدول ۴ و نمودار شکل ۱۶ مشاهده می شود، با افزایش غلظت محلول سورفکتانت SDS از ۰ تا ۵۰۰ پی پی ام، میزان کشش بین سطحی به شدت و به طور قابل توجهی به کمترین میزان، کاهش می یابد، به عبارت دیگر غلظت ۵۰۰ پی پی ام محلول سورفکتانت SDS، با دارا بودن کمترین میزان کشش بین سطحی (2.48 mN/m)، CMC این سورفکتانت می باشد. همچنین، با افزایش غلظت محلول سورفکتانت از ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ پی پی ام، مقدار کشش بین سطحی افزایش می یابد و در انتها، با افزایش غلظت محلول سورفکتانت از ۱۰۰۰ تا ۶۰۰۰ پی پی ام، مقدار کشش بین سطحی با تغییراتی

اکسید تیتانیوم در ساختار نانوکامپوزیت  $\text{GO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  می باشد. بنابراین از موارد ذکر شده می توان نتیجه گرفت که حضور نانومواد سیلیکا و اکسید تیتانیوم در ساختار نانوکامپوزیت  $\text{GO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ ، اثر مثبت قابل توجهی در افزایش پایداری حرارتی این نانوکامپوزیت داشته است.

### ۳-۵- نتایج اندازه گیری مقادیر کشش بین سطحی بین محلول های سورفکتانت SDS در غلظت های مختلف و نفت سفید و تعیین غلظت CMC سورفکتانت

پس از ساخت محلول های سورفکتانت SDS، در غلظت های مختلف (۰، ۲۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۲۰۰۰، ۳۰۰۰، ۴۰۰۰، ۵۰۰۰ و ۶۰۰۰ پی پی ام)، مقادیر کشش بین سطحی بین آنها و نفت سفید، در شرایط محیطی

مشترک بین دو فاز غیر قابل امتزاج نانوسیال و نفت سفید و ایجاد یک ناحیه ی امولسیون پیکرینگی، در محل تماس دو فاز، با یکدیگر می شود. علت این امر هم آن است که نانوکامپوزیت های GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> جذب سطح مشترک بین نانوسیال و نفت سفید می شوند و در آنجا تشکیل یک ساختار لایه مانند را می دهند [۴۲]. این ساختار لایه مانند، سبب از بین رفتن سطح مشترک بین آنها، پراکندگی دو فاز در یکدیگر (تشکیل امولسیون پیکرینگ) و در نتیجه، کاهش کشش بین سطحی می شود [۴۳، ۴۴] و [۴۴]. حال هرچه غلظت نانوکامپوزیت GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> در نانوسیال بیشتر گردد، فرآیند شرح داده شده با قدرت بیشتری عمل کرده و مقدار کشش بین سطحی را بیشتر کاهش می دهد [۴۳ و ۴۴].

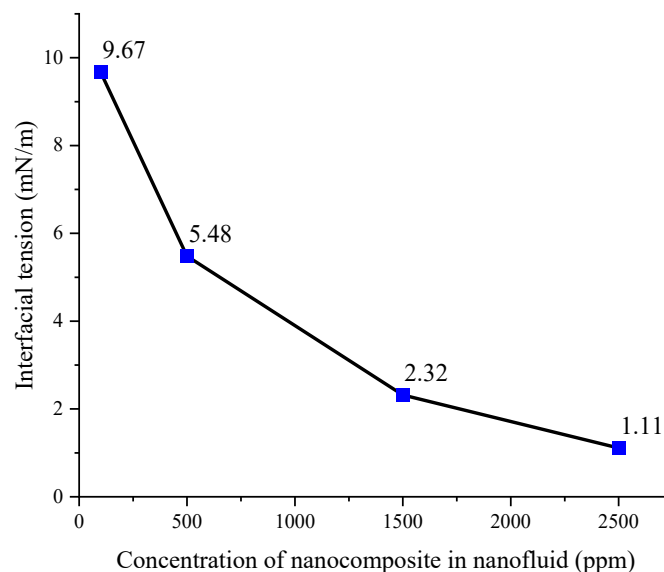
### ۳-۷- نتیجه ی اندازه گیری مقدار کشش بین سطحی بین امولسیون پیکرینگ 2500 ppm SDS GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-500 ppm و نفت سفید

پس از ساخت امولسیون پیکرینگ 2500 ppm SDS GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-500 ppm مقدار کشش بین سطحی بین امولسیون پیکرینگ مذکور و نفت

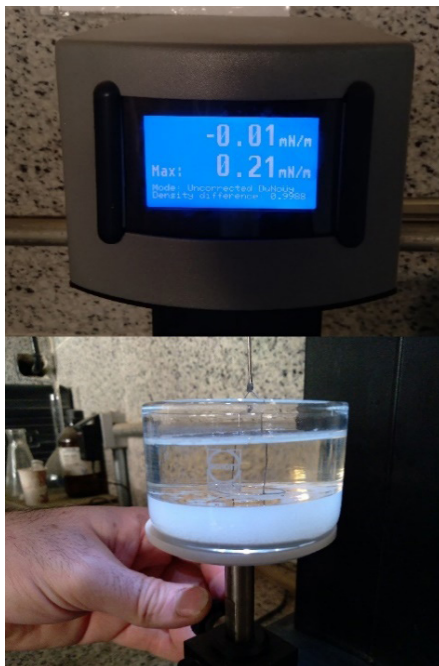
ناچیز و نوساناتی اندک، تقریباً یکنواخت می گردد.

### ۳-۶- نتایج اندازه گیری مقادیر کشش بین سطحی بین نانوسیالات GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> در غلظت های مختلف و نفت سفید و تعیین موثرترین غلظت نانوکامپوزیت

پس از اینکه به منظور تعیین موثرترین غلظت نانوکامپوزیت GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>، نانوسیالات GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> در غلظت های مختلف (۱۰۰، ۵۰۰، ۱۵۰۰ و ۲۵۰۰ پی پی ام) ساخته شدند. در مرحله ی بعد، مقادیر کشش بین سطحی بین آنها و نفت سفید، در شرایط محیطی، به ترتیب، ۹.۶۷، ۵.۴۸، ۲.۳۲ و ۱.۱۱ میلی نیوتن بر متر اندازه گیری شدند (شکل ۱۷). از بررسی نتایج مذکور، می توان دریافت که غلظت ۲۵۰۰ پی پی ام نانوکامپوزیت موجود در نانوسیال، با ایجاد کمترین مقدار کشش بین سطحی (۱.۱۱ میلی نیوتن بر متر)، در واقع همان موثرترین غلظت نانوکامپوزیت می باشد. علاوه بر این، باید خاطر نشان کرد که همانطور که در شکل ۱۸ مشاهده می شود، کاهش شدید و قابل توجه کشش بین سطحی به مقدار ۱.۱۱ میلی نیوتن بر متر، هنگام استفاده از غلظت ۲۵۰۰ پی پی ام نانوسیال GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>، منجر به از بین رفتن سطح



شکل ۱۷: نمودار تغییرات کشش بین سطحی بر اساس غلظت های مختلف نانوسیالات GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>



شکل ۱۹: اندازه گیری مقدار کشش بین سطحی بین امولسیون پیکرینگ  
غلظت ۲۵۰۰ ppm SDS-GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> - نفت سفید



شکل ۱۸: مقدار کشش بین سطحی اندازه گیری شده در سطح مشترک بین  
غلظت ۲۵۰۰ پی پی ام نانوسیال GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> و نفت سفید

٪ و ۵۴.۸۱٪، بر اساس آنالیز EDXS، (iv) وجود پیوندهای C=C (نشانه ی وجود نانوصفحات اکسید گرافن)، Si-O-Si (نشانه ی وجود نانوماده ی سیلیکا)، Ti-O (نشانه ی وجود نانوماده ی دی اکسید تیتانیوم)، در ساختار نانوکامپوزیت، بر اساس آنالیز FTIR و (v) پایداری حرارتی بالای نانوکامپوزیت، به طوریکه ۹۱.۶ درصد وزنی از مقدار اولیه ی نانوکامپوزیت در ۸۰۰ درجه ی سانتیگراد باقی ماند، یعنی ۱.۲۷۷۸۲ میلی گرم از ۱.۳۹۵۰ میلی گرم.

بعد از آن و در ادامه ی این تحقیق، آزمون های کشش بین سطحی، بر اساس روش حلقه ی دونوی انجام شدند که نتایج زیر به دست آمدند:

• غلظت ۵۰۰ پی پی ام سورفکتانت SDS، به عنوان CMC این سورفکتانت تعیین شد، زیرا که مقدار کشش بین سطحی را از ۲۱.۹۶ میلی نیوتن بر متر (حالت مرجع) به ۲.۴۸ میلی نیوتن بر متر (کمترین مقدار) کاهش داد.

• غلظت ۲۵۰۰ پی پی ام نانوسیال GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>، با کاهش مقدار کشش بین سطحی، به

سفید، در شرایط محیطی، مطابق شکل ۱۹، ۰.۲۱ میلی نیوتن بر متر اندازه گیری شد.

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، در ابتدا، نانوکامپوزیت GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> طی دو مرحله سنتز شد. سپس، توسط آنالیزهای XRD, FTIR, map, EDXS, FESEM و TGA، سنتز نانوکامپوزیت مذکور تایید گشته و خصوصیات آن نیز تعیین شدند. مهمترین نتایج بدست آمده از آنالیزهای ذکر شده، برای نانوکامپوزیت GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> عبارت بودند از: (i) وجود نانومواد سیلیکا، دی اکسید تیتانیوم و اکسید گرافن در ساختار نانوکامپوزیت، بر اساس آنالیز XRD، (ii) پراکندگی کامل و یکنواخت نانومواد سیلیکا و دی اکسید تیتانیوم، بر روی نانوصفحات اکسید گرافن موجود در ساختار نانوکامپوزیت، بر اساس آنالیزهای FESEM و map، (iii) وجود عناصر کربن، اکسیژن، سیلیکون و تیتانیوم، با درصدهای وزنی به ترتیب، ۴.۴۷٪، ۳۸.۴۱٪، ۲.۳۱٪

- oil recovery. SPE Improved Oil Recovery Symposium. Tulsa, Oklahoma, USA 2010. <https://doi.org/10.2118/129885-MS>.
- [5] Zhang T, Roberts M, Bryant S, Huh C. Foams and emulsions stabilized with nanoparticles for potential conformance control applications. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. The Woodlands, Texas, USA 2009. <https://doi.org/10.2118/121744-MS>.
- [6] Khan I, Saeed K, Khan I. Nanoparticles: properties, applications and toxicities. Arabian Journal of Chemistry. 2019;12(7):908-931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>.
- [7] Abdulrasaq UK, Ayranci I. The effect of hydrodynamic parameters on the production of Pickering emulsions in a baffled stirred tank. AIChE Journal. 2019;65(10):e16691. <https://doi.org/10.1002/aic.16691>.
- [8] Sharma T, Kumar GS, Chon BH, Sangwai JS. Thermal stability of oil-in-water pickering emulsion in the presence of nanoparticle, surfactant, and polymer. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2015;22:324-334. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.07.026>.
- [9] Pajouhandeh A, Schaffie M, Ranjbar M. Evaluation of nanoparticle-stabilized emulsion flooding: glass-micromodel experimental study. Journal of the Japan Petroleum Institute. 2019;62(3):126-135. <https://doi.org/10.1627/jpi.62.126>.
- [10] Pal R. Effect of droplet size on the rheology of emulsions. AIChE Journal. 1996;42(11):3181-3190. <https://doi.org/10.1002/aic.690421119>.
- [11] Bains U, Pal R. In-situ continuous monitoring of the viscosity of surfactant-stabilized and nanoparticles-stabilized pickering emulsions. Applied Sciences. 2019;9(19):4044. <https://doi.org/10.3390/app9194044>.
- [12] Pei H, Zhang G, Ge J, Zhang J, Zhang Q. Investigation of synergy between nanoparticle and surfactant in stabilizing oil-in-water emulsions for improved heavy oil recovery. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2015;484:478-484. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.08.025>.
- [13] Zulkifli NN, Mahmood SM, Akbari S, Manap AAA, Kechut NI, Elrais KA. Evaluation of new surfactants for enhanced oil recovery applications in high-temperature reservoirs. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. 2020;10(2):283-296. <https://doi.org/10.1007/s13202-019-0713-y>.
- [14] Duffus LJ, Norton JE, Smith P, Norton IT. A comparative study on the capacity of a range of food-grade particles to form stable O/W and
- ۱.۱۱ میلی نیوتن بر متر (کمترین مقدار)، به عنوان موثرترین غلظت نانو کامپوزیت تعیین شد.
- استفاده از امولسیون پیکرینگ 2500 ppm GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-500 ppm SDS، مقدار کشش بین سطحی را به مقدار بسیار کمی، یعنی ۰.۲۱ میلی نیوتن بر متر کاهش داد.
- از آنجاییکه استفاده از امولسیون پیکرینگ 2500 ppm GO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-500 ppm SDS با کاهش شدید و قابل ملاحظه ی مقدار کشش بین سطحی (۰.۲۱ میلی نیوتن بر متر) همراه می باشد، بنابراین، می توان نتیجه گرفت که استفاده از امولسیون پیکرینگ مذکور، می تواند سبب افزایش چشمگیر راندمان جابه جایی میکروسکوپی، یا همان افزایش چشمگیر تولید نفت باقیمانده در حفرات مخزن شود که این امر، می تواند به منزله ی افزایش چشمگیر ضریب بازیافت نفت، از مخزن باشد.

## تعارض منافع

نویسندگان این مقاله بدین وسیله اعلام می دارند که در ارتباط با انجام، تحلیل، نگارش و انتشار این پژوهش، هیچ گونه تعارض منافع مالی، شخصی، علمی یا سازمانی وجود ندارد.

## منابع

- [1] Pickering SU. Emulsions. Journal of the Chemical Society. 1907;91:2001-2021. <http://dx.doi.org/10.1039/CT9079102001>.
- [2] Griffith C, Daigle H. Destabilizing pickering emulsions using fumed silica particles with different wettabilities. Journal of Colloid and Interface Science. 2019;547:117-126. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.03.048>.
- [3] Kumar N, Gaur T, Mandal A. Characterization of SPN Pickering emulsions for application in enhanced oil recovery. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2017;54:304-315. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.06.005>.
- [4] Zhang T, Davidson A, Bryant S, Huh C. Nanoparticle-stabilized emulsions for applications in enhanced

- and Agriculture. 2020;100(2):570-577. <https://doi.org/10.1002/jsfa.10048>.
- [23] Liu X, Wang X, Li J, Wang X. Ozonated Graphene Oxides as High Efficient Sorbents for Sr(II) and U(VI) Removal from Aqueous Solutions. *Science China Chemistry*. 2016;59:869-877. <https://doi.org/10.1007/s11426-016-5594-z>.
- [24] Mohan S, Kumar V, Singh DK, Hasan SH. Effective Removal of Lead Ions Using Graphene Oxide-MgO Nanohybrid from Aqueous Solution: Isotherm Kinetic and Thermodynamic Modeling of Adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017;5(3):2259-2273. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.03.031>.
- [25] Shahmoradi AR, Talebibahmanbigloo N, Nickhil C, Nisha R, Javidparvar AA, Ghahremani P, Bahlakeh G, Ramezanzadeh B. Molecular-MD/Atomic-DFT Theoretical and Experimental Studies on the Quince Seed Extract Corrosion Inhibition Performance on the Acidic-Solution Attack of Mild-Steel. *Journal of Molecular Liquids*. 2022;346:117921. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117921>.
- [26] Lushinga N, Cao L, Dong Z. Effect of Silicone Oil on Dispersion and Low-Temperature Fracture Performance of Crumb Rubber Asphalt. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2019;2019:8602562. <https://doi.org/10.1155/2019/8602562>.
- [27] Sethy N, Arif Z, Mishra PK, Kumar P. Synthesis of SiO<sub>2</sub> Nanoparticle from Bamboo Leaf and Its Incorporation in PDMS Membrane to Enhance Its Separation Properties. *Journal of Polymer Engineering*. 2019;39(7):679-687. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2019-0120>.
- [28] Rocha Segundo IGD, Dias EAL, Fernandes FDP, Freitas EFD, Costa MF, Carneiro JO. Photocatalytic Asphalt Pavement: The Physicochemical and Rheological Impact of TiO<sub>2</sub> Nano/Microparticles and ZnO Microparticles onto the Bitumen. *Road Materials and Pavement Design*. 2019;20(6):1452-1467. <https://doi.org/10.1080/14680629.2018.1453371>.
- [29] Bineesh KV, Kim DK, Park DW. Synthesis and Characterization of Zirconium-Doped Mesoporous Nano-Crystalline TiO<sub>2</sub>. *Nanoscale*. 2010;2(7):1222-1228. <https://doi.org/10.1039/C0NR00108B>.
- [30] Yu H, Zhang B, Bulin C, Li R, Xiang R. High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method. *Scientific Reports*. 2016;6:36143. <https://doi.org/10.1038/srep36143>.
- [31] Sharifi Z, Pakshir M, Amini A, Rafiei R. Hybrid Graphene Oxide Decoration and Water-Based Polymers for Mild Steel Surface Protection in Saline Environment. *Journal of Industrial and W/O Pickering emulsions. Journal of Colloid and Interface Science*. 2016;473:9-21. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.03.060>.
- [15] AfzaliTabar M, Alaei M, Ranjineh Khojasteh R, Motiee F, Rashidi AM. Preference of nanoporous graphene to Single-Walled Carbon Nanotube (SWCNT) for preparing silica nanohybrid pickering emulsion for potential Chemical Enhanced Oil Recovery (C-EOR). *Scientia Iranica*. 2017;24(6):3491-3499. <https://doi.org/10.24200/sci.2017.4428>.
- [16] AfzaliTabar M, Alaei M, Bazmi M, Ranjineh Khojasteh R, Koolivand-Salooki M, Motiee F, Rashidi AM. Facile and economical preparation method of nanoporous graphene/silica nanohybrid and evaluation of its Pickering emulsion properties for Chemical Enhanced Oil Recovery (C-EOR). *Fuel*. 2017;206:453-466. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.05.102>.
- [17] AfzaliTabar M, Alaei M. Crude oil interfacial tension reduction and reservoir wettability alteration with graphite or activated carbon/silica nanohybrid pickering emulsions. *Advanced Ceramics Progress*. 2020;6(1):30-35. <https://doi.org/10.30501/acp.2020.106441>.
- [18] Jafari S, Sillanpää M. Adsorption of Dyes onto Modified Titanium Dioxide. *Advanced Water Treatment*. 85-160 Elsevier, Amsterdam, The Netherlands 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819216-0.00002-3>.
- [19] Jung MR, Horgen FD, Orski SV, Rodriguez CV, Beers KL, Balazs GH, Jones TT, Work TM, Brignac KC, Royer S, Hyrenbach D, Jensen BA, Lynch JM. Validation of ATR FT-IR to Identify Polymers of Plastic Marine Debris, Including Those Ingested by Marine Organisms. *Marine Pollution Bulletin*. 2018;127:704-716. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.061>.
- [20] Khalil MW, Eldin TAS, Hassan HB, El-Sayed K, Hamid ZA. Electrodeposition of Ni-GNS-TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Coatings as Anticorrosion Film for Mild Steel in Neutral Environment. *Surface and Coatings Technology*. 2015;275:98-111. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.05.033>.
- [21] Dong S, Dou X, Mohan D, Pittman CU, Luo J. Synthesis of Graphene Oxide/Schwertmannite Nanocomposites and Their Application in Sb(V) Adsorption from Water. *Chemical Engineering Journal*. 2015;270:205-214. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.071>.
- [22] Wei X, Li Q, Hao H, Yang H, Li Y, Sun T, Li X. Preparation, Physicochemical and Preservation Properties of Ti/ZnO/In Situ SiO<sub>x</sub> Chitosan Composite Coatings. *Journal of the Science of Food*

- Sciences. 2020;24(3):405-412.
- [39] Vallejo W, Rueda A, Diaz-Urbe C, Grande C, Quintana P. Photocatalytic Activity of Graphene Oxide–TiO<sub>2</sub> Thin Films Sensitized by Natural Dyes Extracted from *Bactris Guineensis*. Royal Society Open Science. 2019;6(3):181824. <https://doi.org/10.1098/rsos.181824>.
- [40] Haeri SZ, Ramezanzadeh B, Asghari M. A Novel Fabrication of a High Performance SiO<sub>2</sub>-Graphene Oxide (GO) Nanohybrids: Characterization of Thermal Properties of Epoxy Nanocomposites Filled with SiO<sub>2</sub>-GO Nanohybrids. Journal of Colloid and Interface Science. 2017;493:111-122 <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.016>.
- [41] Ramezanzadeh B, Haeri Z, Ramezanzadeh M. A Facile Route of Making Silica Nanoparticles-Covered Graphene Oxide Nanohybrids (SiO<sub>2</sub>-GO); Fabrication of SiO<sub>2</sub>-GO/Epoxy Composite Coating with Superior Barrier and Corrosion Protection Performance. Chemical Engineering Journal. 2016;303:511-528. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2016.06.028>.
- [42] Garmroudi A, Kheirollahi M, Mousavi SA, Fattahi M, Mahvelati EH. Effects of graphene oxide/TiO<sub>2</sub> nanocomposite, graphene oxide nanosheets and Cedar extraction solution on IFT reduction and ultimate oil recovery from a carbonate rock. Petroleum. 2022;8(4):476-482. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2020.10.002>.
- [43] Zargar G, Arabpour T, Manshad AK, Ali JA, Sajadi SM, Keshavarz A, Mohammadi AH. Experimental investigation of the effect of green TiO<sub>2</sub>/Quartz nanocomposite on interfacial tension reduction, wettability alteration, and oil recovery improvement. Fuel. 2020;263:116599. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116599>.
- [44] Ahmadi A, Manshad AK, Ali JA, Iglauer S, Sajadi SM, Keshavarz A, Mohammadi AH. Insight into Nanochemical Enhanced Oil Recovery from Carbonate Reservoirs Using Environmentally Friendly Nanomaterials. ACS Omega. 2022;7(41):36165-36174. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03076>.
- Engineering Chemistry. 2019;74:41-54. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.01.043>.
- [32] Ramezanzadeh M, Ramezanzadeh B, Mahdavian M, Bahlakeh G. Development of Metal-Organic Framework (MOF) Decorated Graphene Oxide Nanoplatfoms for Anti-Corrosion Epoxy Coatings. Carbon. 2020;161:231-251. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.082>.
- [33] Ma Y, Di H, Yu Z, Liang L, Lv L, Pan Y, Zhang Y, Yin D. Fabrication of Silica-Decorated Graphene Oxide Nanohybrids and the Properties of Composite Epoxy Coatings Research. Applied Surface Science. 2016;360:936-945. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.088>.
- [34] Sun J, Xu Z, Li W, Shen X. Effect of Nano-SiO<sub>2</sub> on the Early Hydration of Alite-Sulphoaluminate Cement. Nanomaterials. 2017;7(5):102. <https://doi.org/10.3390/nano7050102>.
- [35] Liang Y, Ouyang J, Wang H, Wang W, Chui P, Sun K. Synthesis and Characterization of Core-Shell Structured SiO<sub>2</sub>@YVO<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> Microspheres. Applied Surface Science. 2012;258(8):3689-3694. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.006>.
- [36] Iatridi Z, Evangelatou K, Theodorakis N, Angelopoulou A, Avgoustakis K, Tsitsilianis C. Multicompartmental Mesoporous Silica/Polymer Nanostructured Hybrids: Design Capabilities by Integrating Linear and Star-Shaped Block Copolymers. Polymers. 2020;12(1):51. <https://doi.org/10.3390/polym12010051>.
- [37] Massard C, Bourdeaux D, Raspal V, Feschet-Chassot E, Sibaud Y, Caudron E., Devers T., Awitor K.O., One-pot Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Suspensions for Quantification of Titanium Debris Release in Biological Liquids. Advances in Nanoparticles. 2012;1(3):86-94. <https://doi.org/10.4236/anp.2012.13012>.
- [38] Suresh K, Yusoff F. Thermal Stability and Porosity of Reduced Graphene Oxide/Zinc Oxide Nanoparticles and Their Capacity as a Potential Oxygen Reduction Electrocatalyst. Malaysian Journal of Analytical